

UNIVERSITÉ DE LYON
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE. — N° 20

SUR QUELQUES
Matières Colorantes Nouvelles
DÉRIVÉES D'UN CAMPHOSULFOPHÉNOL

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(SECTION DE PHARMACIE)

Et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie le 15 Décembre 1902

PAR

CHARLES LOCQUETTE

Pharmacien de 1^{re} Classe

Né à Condé-sur-Escaut (Nord), le 3 Janvier 1874



LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE ET C^{ie}

Ancienne Maison A. WALTENER

14, rue Belle-Cordière, 14

1902

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE.— N° 20

SUR QUELQUES

Matières Colorantes Nouvelles

DÉRIVÉES D'UN CAMPHOSULFOPHÉNOL

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(SECTION DE PHARMACIE)

Et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie le 15 Décembre 1902.

PAR

CHARLES LOCQUETTE

Pharmacien de 1^{re} Classe

Né à Condé-sur-Escaut (Nord), le 3 Janvier 1874



LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE ET C^{ie}

Ancienne Maison A. WALTENER

14, rue Belle-Cordière, 14

1902



PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE.	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PAULET, CHAUVEAU.

PROFESSEURS

Cliniques médicales.	}	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales.		BONDET.
Clinique obstétricale et Accouchements.	}	BARD
Clinique ophtalmologique.		PONCET
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	}	JABOULAY.
Clinique des maladies mentales		FOCHIER.
Clinique des maladies des enfants	}	GAYET.
Physique médicale		GAILLETON
Chimie médicale et pharmaceutique.	}	PIERRET.
Chimie organique et Toxicologie.		WEILL.
Matière médicale et Botanique.	}	MONOYER.
Parasitologie		HUGOUNENQ
Anatomie.	}	CAZENEUVE.
Anatomie générale et Histologie.		FLORENCE.
Physiologie.	}	LORTET.
Pathologie interne.		TESTUT.
Pathologie externe	}	RENAUT.
Pathologie et Thérapeutique générales		MORAT.
Anatomie pathologique.	}	TEISSIER.
Médecine opératoire.		AUGAGNEUR.
Médecine expérimentale et comparée.	}	MAYET.
Médecine légale		TRIPPIER.
Hygiène.	}	POLLOSSON (M.).
Thérapeutique		ARLOING.
Pharmacologie.	}	LACASSAGNE.
		COURMONT (J.).
		SOULIER.
		CROLAS.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des femmes.	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires.	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale.	GANGOLPHE, —
Propédeutique de gynécologie.	CONDAMIN. —
Anatomie pathologique.	DEVIC, —
Physiologie	DOYON, —
Accouchements.	FABRE, —
Botanique.	BEAUVISAGE, —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX.	VALLAS.	NOVÉ-JOSSERAND.	CHATIN.
COLLET.	SIRAUD.	BERARD.	VILLARD.
BOYER.	DURAND.	SAMBUC.	TIXIER.
BARRAL.	PIC.	BORDIER.	FABRE.
MOREAU.	PAVLOT.	COURMONT (P.).	REGAUD.
			CAUSSE (Ch.)

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. HUGOUNENQ, Président; M. BARRAL, Assesseur;
MM. MOREAU et SAMBUC, Agrégés.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE

Mon premier et mon meilleur Maître

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

A MES SOEURS

A MES AMIS

A MES MAITRES

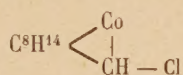
*J'offre ce premier travail comme
témoinage de profonde reconnais-
sance.*

SUR QUELQUES

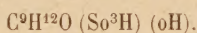
Matières Colorantes Nouvelles

DÉRIVÉES D'UN CAMPHOSULFOPHÉNOL

M. le professeur Cazeneuve, en faisant agir le chlore sur le camphre en solution alcoolique, avait obtenu le camphre monochloré auquel il avait attribué la formule



En faisant agir sur ce corps de l'acide sulfurique à 66° Baumé, pendant 40 heures environ, il avait obtenu une série de corps : les améthylcamphosulfophénols. Après une série d'opérations pour obtenir un corps unique et pur, il avait obtenu le corps auquel il avait attribué la formule suivante.



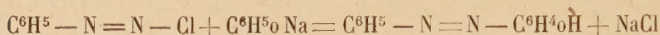
Ce corps, nettement phénol, pouvait et devait être copulé aux diazoïques et donner des matières colorantes.

Je partagerai mon travail en deux parties :

- 1° Etude de ces matières colorantes ;
- 2° Discussion théorique de la formule de ce camphosulfophénol que je démontrerai être $\text{C}^9\text{H}^{12}(\text{O})(\text{O} \cdot \text{So}^3\text{H}) - (\text{oH})$.

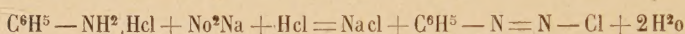
Généralités sur les matières colorantes diazoïques

Par l'action des sels diazoïques sur les phénols, on obtient des colorants oxyazoïques. Le mode général de formation sera fixé par l'équation suivante :



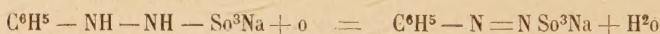
Différentes méthodes sont employées pour obtenir le diazoïque qui réagira sur le phénol.

1^o La source d'acide nitreux sera le nitrite de soude additionné d'un acide minéral :



2^o On peut faire réagir le nitrite d'amyle en solution alcoolique sur une solution de l'amine additionnée d'un acide fort.

3^o On peut oxyder les hydrazines aromatiques et obtenir ainsi un diazoïque. Les hydrazines étant des termes de passage susceptibles d'être isolés, sont obtenus en hydrogénant les dérivés nitrés, pour avoir, comme terme final, l'amine correspondante :



Phénylhydrazinesulfonate de soude Diazobenzènesulfonate de soude

Pour obtenir la diazotation, c'est-à-dire la transformation du groupe NH^2 en $N = N$, on opère ainsi :

Dissoudre l'amine à diazoter dans la quantité d'acide étendu d'eau nécessaire, d'une part, à saturer NH^2 et, d'autre part, pour décomposer le nitrite de sodium. Cette solution étant refroidie à 0^o par addition directe de glace, on y fait couler peu à peu et en agi-

tant le nitrite dissout dans un peu d'eau. Il est nécessaire que la température ne monte pas au-dessus de 5°. On s'assurera que la diazotation est terminée en faisant des touches sur un papier imprégné d'iode de potassium et d'amidon. En général, la diazotation est terminée en un quart d'heure; il est des cas particuliers où 24 heures sont nécessaires.

L'amine étant diazotée, il ne reste plus qu'à la copuler avec un phénol. Le procédé général employé est le suivant : On dissoudra le phénol dans la quantité de soude nécessaire pour saturer : 1° le ou les oH phénoliques ; 2° pour décomposer le diazo qui, mis en liberté de sa combinaison, donnera naissance à la matière colorante par copulation avec le phénol. On obtient ainsi une matière colorante, insoluble généralement, qu'on purifiera.

Le mode de formation des colorants oxyazoïques étant décrit, nous allons passer en revue les différentes amines aromatiques diazotées, qu'il nous a paru intéressant de faire réagir sur le camphosulfo-phénol. Nous pouvons diviser ces amines en deux catégories bien distinctes :

Les unes possédant un seul NH^2 n'ayant donné naissance à aucune matière colorante.

Les autres, possédant deux NH^2 et étant entrées en réaction avec le sulfophénol.

Nous allons passer brièvement en revue les différentes monamines essayées.

PREMIÈRE PARTIE

Monamines n'ayant pas donné de matières colorantes avec le camphosulfo

I. — ANILINE

L'aniline a été diazotée de la manière suivante. Nous avons voulu obtenir le diazobenzène à l'état sec, pour essayer la copulation avec le sulfophénol en milieu alcoolique.

La copulation en milieu aqueux, par la méthode ordinaire, ne nous ayant rien donné. Nous avons pris :

Aniline.....	15 grammes
Alcool à 95°.....	9 à 10 parties

Ajouter, avec beaucoup de précautions :

SO^4H^2 à 66°.....	20 grammes
------------------------------------	------------

Puis, peu à peu :

Nitrite d'amyle.....	20 grammes
----------------------	------------

Refroidir à une température comprise entre 0 et 10°. Au bout de 15 minutes on a des cristaux de sulfate de diazobenzène qu'on lave à l'éther.

On les met sécher dans le vide sur de la chaux vive, car SO^4H^2 , dans le vide, décompose avec explosions les diazo. La quantité théorique de sulfate de diazobenzène a été dissoute dans de l'alcool à 60°. Nous avons essayé la copulation avec le sulfophénol: nous n'avons rien obtenu.

II. — ACIDE SULFANILIQUE

L'acide sulfanilique, pris en quantité théorique sera dissous dans une solution de $\text{Co}^3 \text{Na}^2$; on ajoutera le nitrite de sodium théorique, puis, peu à peu, la quantité d'Hcl. Le tout sera refroidi à 0° . On pourra cependant laisser la température monter jusqu'à 15° sans inconvénient.

La diazotation demande $1/4$ d'heure. On s'assure, au papier iodo- amidonné, qu'elle est finie. On ajoutera le sulfophénol avec la quantité théorique de soude. On observera un dégagement d'azote sans précipitation. La liqueur devient rouge groseille. Nous avons cru avoir affaire à une matière colorante très soluble. Par évaporation, à une chaleur modérée, nous avons obtenu un mélange de phénol sulfoconjugué en para, et de camposulphophénol non entré en réaction.

III. — XYLIDINE COMMERCIALE

Nous avons pris :

Xylidine commerciale.....	10 gr.
Hcl en solution.....	25 cc.
Eau.....	200 cc.
Nitrite de sodium.....	6.50

Nous avons diazoté à la manière ordinaire, en refroidissant. Au bout d'une heure, la diazotation est finie. Nous avons essayé de copuler ce diazo au sulfo-campho. Nous n'avons pas eu de réaction.

IV. — ACIDE NAPHTIONIQUE

L'acide naphtionique a été diazoté par la méthode ordinaire et copulé. Nous n'avons obtenu qu'une coloration rouge groseille.

V. — DIAMIDOPHÉNOL

La diazotation du diamidophénol est difficile.

En refroidissant à -10° , dans un mélange de glace et de sel, nous avons obtenu le diazo qui n'est pas entré en réaction avec le camphosulfo.

Nous avons pensé que des polyazoïques entraîneraient le camphosulfo, dans une réaction donnant naissance à une matière colorante. Il n'en a rien été.

ESSAI DE FORMATION DE MATIÈRES COLORANTES POLYAZOÏQUES

Nous avons diazoté l'acide sulfanilique :

Acide sulfanilique.....	3.75 gr.
$\text{So}^4 \text{H}^2$ à 66°	2.05 gr.
Nitrite de soude.....	4.50 gr.

La copulation a été faite avec :

α naphtylamine..... quantité théorique.

Nous avons obtenu le corps :

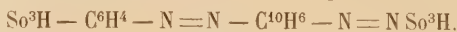


Ce corps est diazoté à la manière ordinaire avec :

Nitrite de soude.....	4.20
-----------------------	------

La diazotation demande 12 heures.

Nous obtenons ainsi le bisazoïque suivant :



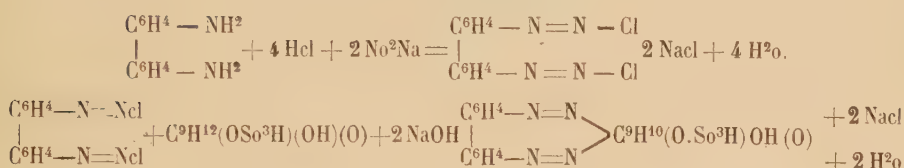
Nous avons essayé de copuler ce corps avec le camphosulfo. Rien obtenu.

II. — Diamines ayant donné des matières colorantes avec le camphosulfo.

MATIÈRES COLORANTES OXY-AZOIQUES

I. — BENZIDINE DIAZOTÉE ET CAMPHOSULFO

Equation théorique :



Technique. — On prend :

Benzidine.....	9.20
Nitrite de soude.....	7
Hcl en solution.....	21 cc. 40
Eau.....	200 cc.

La benzidine sera dissoute dans Hcl concentré ; on ajoutera ensuite l'eau bouillante jusqu'à dissolution, on filtrera et on diazotera. Pour cela, ajouter peu à peu, dans la solution refroidie à 0° par addition directe de glace, le nitrite de soude dissout dans un peu d'eau.

Il faut environ une demi-heure pour que la diazotation soit complète. On s'en assurera par le papier ioduroamidonné. On fera attention de ne pas laisser la température monter au-dessus de 5°. Contrairement à ce qui se passe d'habitude, il faudra se trouver en présence, non pas d'un excès de nitrite, mais bien de benzidine, car le nitrite de soude, en solution légèrement acide élimine le groupe So^3H du campho-

sulfo, et l'on obtient ainsi des résultats non prévus par la théorie.

Quant la diazotation est terminée, on ajoutera le camphosulfophénol, avec la quantité de soude théorique ; on fera réagir 24 heures en laissant la température monter lentement. On obtiendra un précipité qui est une matière colorante. La réaction n'est pas théorique. Il y a dégagement d'azote, aussi n'obtient-on, comme rendement, que 37 % du poids des corps employés.

Propriétés physiques, chimiques. — Cette matière colorante est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique, l'acétone ; son meilleur dissolvant est l'éther acétique. Nous avons essayé de l'obtenir cristallisée ; tous nos efforts ont échoué. Soluble dans les alcalis. Chauffée à 50°, elle se décompose, charbonne et doit être desséchée dans le vide sur CaCl_2 . L'acide sulfurique dans le vide détruit ce corps volatil avec la vapeur d'eau.

L'acide nitrique ordinaire dilué dédouble cette matière colorante en oxydiphényle et en dinitrocrésol. L'acide nitrique fumant donne du dinitrocrésol et un dérivé sulfoconjugué de l'oxydiphényle. SnCl_2 en solution alcoolique dédouble ce corps en ses composants.

DOSAGE DE C. H. S.

1° Matière : 0.2940.

H_2O	0.1337	H %.....	5.05
Co^2	0.6350	C %.....	58.12

2° Matière : 0,1477.

H ² O.....	0.0718	H %.....	5.37
Co ²	0.3073	C %.....	57.20

3° Matière : 0.1250.

H ² O.....	0.0498	H %.....	4.42
Co ²	0.2633	C %.....	57.30

<i>Théorie</i>	C....	57.27.....	%
	H....	4.54.....	%
	Az...	12.72.....	%

DOSAGE DU SOUFRE

Nous allons indiquer la méthode qui nous a servi pour doser le soufre.

Le procédé est celui de Carius.

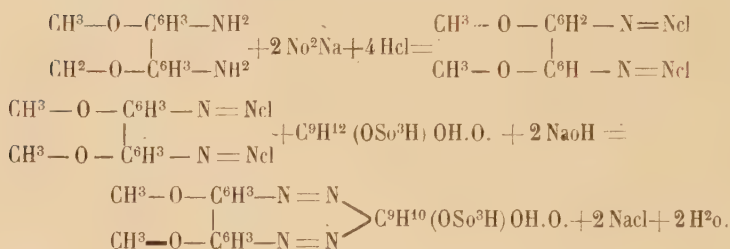
0,2500 de matière sont chauffées en tubes scellés à 160°, pendant 4 heures, avec 4 grammes d'Azo³H. Quand on ouvre le tube, après refroidissement, on constate une forte pression. L'acide azotique en excès est évaporé à sec au bain-marie. On reprend le résidu par de l'eau bouillante, on acidule avec 2 gouttes de Hcl, on précipite par 0,50 de BaCl². On a un précipité de So⁴Ba, on filtre et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par So⁴H²; on dessèche le filtre, on calcine dans un creuset de platine au rouge sombre; on ajoute à la fin 1 goutte d'Azo³H pour achever l'oxydation du carbone non brûlé; on chauffe encore quelques instants jusqu'à obtention de cendres blanches ou légèrement grises; on laisse refroidir le creuset à une douce chaleur, sous une cloche à vide jusqu'à refroidissement complet, on pèse et on

obtient ainsi le poids de So^4Ba , correspondant à un poids donné de soufre.

Dosage : Pour matière.....	0.2500
Théorie en So^4Ba	0.131
Trouvé.....	0.1205

2° DIANISIDINE.

Equation théorique:



Technique. — On prendra :

Dianisidine.....	2.44
Nitrite de soude.....	1.38
Hcl en solution.....	4 cc.

On dissoudra la dianisidine dans Hcl concentré, on ajoutera de l'eau bouillante jusqu'à dissolution. On filtrera et diazotera de la manière ordinaire de 0 à 50.

La diazotation demande 1/4 d'heure. On versera ensuite la quantité de sulfophénol sodique, on laissera réagir lentement. Au bout de 24 heures la combinaison sera faite, on recueillera le précipité et on le séchera à 40° dans le vide, sur de la chaux vive.

Propriétés. — Matière colorante brune, possédant les propriétés physiques et chimiques de son homologue obtenu avec la benzidine. Soluble dans les alcalis, insoluble dans les dissolvants usuels.

ANALYSE DE C. S. H. N.

Pour matière = 0.1986.

Trouvé soufre en $\text{So}^4 \text{Ba}$, 0.1242 théorie 0.1249.

Pour matière = 0.1986.

Trouvé	{	Co ²	0.3311	C %.....	55.42
		H ² O.....	0.1050	H %.....	4.81

Nous avons essayé de teindre avec cette matière colorante. Le procédé qui était le plus commode ici était la diazotation sur fibre.

On peut opérer de plusieurs manières :

1^o Diazotation sur fibre de l'amine et copulation au phénol.

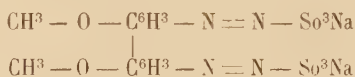
2^o Précipitation sur fibre de la couleur oxyazoïque insoluble.

Technique. — Le calicot est bouilli pour enlever l'apprêt. On le laissera 1/4 d'heure dans la solution alcaline du sulfo phénol sodique. On exprimera l'excès de solution phénolique et on le trempera dans la solution acide de la dianisidine diazotée. On laissera réagir 1/4 d'heure. On aura formation de la matière colorante sur fibre de coton. On lavera, séchera, on obtiendra ainsi une teinture très résistante au lavage, aux alcalis même con-

centrés, résistant à une solution d'hypochlorite de soude à 5° Baumé. Nous pouvons donc classer cette matière colorante comme très solide à tous les réactifs ordinaires.

Pour mesurer, en quelque sorte, la rapidité de la copulation entre le sulfo phénol et la dianisidine diazotée, nous avons essayé l'action de la lumière sur les fibres imprégnées du tétrazosulfite dérivé de cette dianisidine et de camphosulfo. Voici le mode opératoire :

Opérer la diazotation à la manière habituelle, ajouter 4 gr. de sulfite de soude anhydre ; au bout d'un quart d'heure, la combinaison est complète. Saturer par NaCl, on a un précipité de tétrazosulfite de formule :



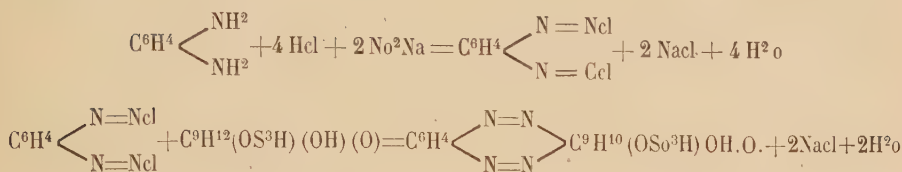
Prendre une solution de ce tétrazosulfite et une solution de sulfophénol, ajouter de la lessive de soude et exposer le tout à la lumière solaire vive. La matière colorante prend naissance peu à peu ; l'on voit la liqueur se foncer et la matière se précipiter. Au bout d'une heure, on a une précipitation complète.

La même réaction, faite alors avec le naphthol et le tétrazosulfite de la dianisidine se fait en cinq minutes, à la lumière vive.

On peut, par ce fait, se rendre compte de la difficulté de copulation du sulfophénol avec les diamines diazotées.

3° PARAPHÉNYLÈNE DIAMINE

Théorie :



Technique :

Paraphénylène diamine.....	5 gr. 04
Solution Hcl.....	21 cc.
No ² Na	6 gr.

Le chlorydrate de paraphénylène diamine sera dissout dans un grand excès d'Hcl, soit six à sept fois la quantité théorique, parce que, seul, le premier NH² est attaqué en solution légèrement acide. En milieu nettement acide on a diazotation rapide des deux NH² ; on fera donc un mélange de glace et de sel et, dans cette solution qui est à — 12°, on diazotera la paraphénylène diamine. On laissera lentement monter la température à 0°. Quand la diazotation sera terminée, on ajoutera le sulfophénol en présence de la quantité de soude théorique, on laissera réagir vingt-quatre heures, on acidulera légèrement par Hcl. La matière colorante se précipite sans addition de NaCl.

DOSAGES

Théorie. — C %.....	44,1	H %.....	3,43
Pour matière = 0,3982.			
Co ²	0,5992	C %.....	43,3 %
H ² o.....	0,1355	H %.....	3,85 %

DOSAGE DU SOUFRE

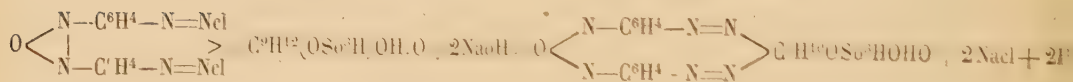
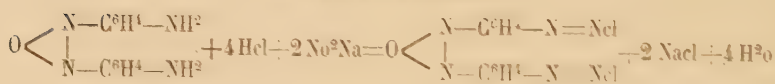
Pour matière = 0,3775.

Théorie S en $\text{So}^4 \text{Ba}$ 0,144

Trouvé S en $\text{So}^4 \text{Ba}$ 0,137

Propriétés. — Cette matière colorante diffère peu, quant aux propriétés, de ses voisines. Nous retrouvons la même insolubilité dans les dissolvants neutres, la solubilité dans les alcalis. Traitée par l'anhydride acétique pendant une heure, il y a éthérification de l'OH phénolique et insolubilité consécutive dans les alcalis. Nous n'avons pas essayé la diazotation sur fibre.

4° AZOXYANILINE



Technique. — Prendre :

Azoxyaniline 4.15

Hcl en solution..... 2.10

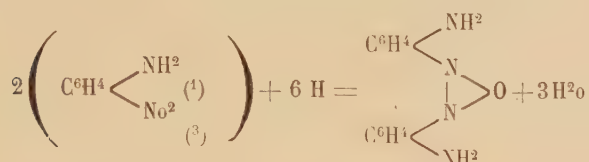
Nitrite de soude..... 0.69

Nous avons obtenu l'oxyaniline de la manière suivante : 26 grammes de métanitranniline sont dissous à l'ébullition dans 2 litres d'eau ; on ajoutera 150 gr. de lessive de soude au 1/3, on rétablira l'ébullition et on ajoutera peu à peu 40 gr. de poudre de zinc, on chauffera au réfrigérant ascendant pendant 6 heures. On filtrera bouillant. Dans le filtratum on obtiendra

l'azoxyaniline qui cristallisera par refroidissement.

Point de fusion: 149°.

L'équation de la réaction est la suivante :



L'azoxyaniline sera dissoute dans Hcl; on refroidira à 0° par addition directe de glace ; on ajoutera peu à peu le nitrite. Quand la diazotation sera terminée on ajoutera le sulfophénol, en présence de la quantité de soude théorique. On obtiendra ainsi une matière colorante participant à toutes les propriétés des précédentes.

DOSAGES

Théorie C %	52 28	H %.	3 73
Trouvé pour matière :	0,2104.		
CO ²	0 392	C %/o.....	51 82
H ² O...	0 053	H %/o.....	3 10

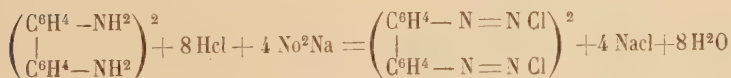
DOSAGE DU SOUFRE

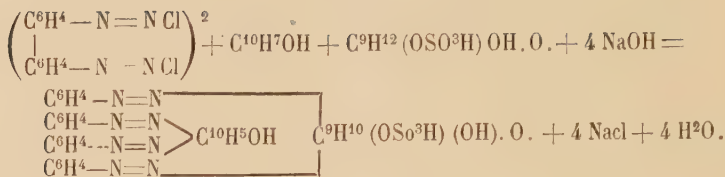
Pour matière 0 3185 en So ⁴ Ba...	Théorie ..	0 180
	Trouvé...	0 167

5° COULEURS MIXTES

Benzidine, Naphtol, Camphosulfo

Théorie. — Réaction.





Technique. — La réaction se fait en 2 phases.

On prendra :

Benzidine	9.20
Nitrite de soude.....	7.
Hcl de solution.....	21 cc.

On dissoudra la benzidine dans Hcl, on étendra à 300 cc., on ajoutera le nitrite de soude peu à peu dans la solution maintenue à 0° par addition directe de glace. Quand la diazotation sera terminée ajouter :

Naphtol.....	1.44	Dissous dans :
Lessive soude 1/3.....	2 gr.	

La copulation se fait vite; on ajoutera ensuite rapidement la quantité théorique de sulfophénol avec un léger excès de soude.

On laissera réagir 24 heures. Au bout de ce temps on jettera sur un filtre, lavera et séchera à l'air libre puis dans l'étuve à air à 40°.

DOSAGES

Théorie.....	C %	65.25 %.
	H %	4.42 %.
Trouvé pour matière 0.2493.		
H ² O... 0.1168	H %...	5.1 %
Co ² ... 0.5963	C %...	65.2 %

Dosage du soufre :

Pour matière : 0.6255 S en So ⁴ Ba	{	Théorie 0.1872
	{	Trouvé 0.1807

DEUXIÈME PARTIE

Discussion théorique des résultats obtenus.

Nous avons vu plus haut, dans la partie expérimentale, que le sulfophénol ne réagissait pas avec les monamines. De l'absence de réaction nous aurions pu croire que ce phénol ne donnait pas de matières colorantes. Nous avons pensé que cela tenait à l'excès d'acidité de ce corps possédant un Co, un oH, et un oSo³ H.

Nous nous sommes adressé aux diamines. Le diamidophénol diazoté ne nous a rien donné. Nous avons essayé de faire une matière colorante polyazoïque qui aurait entraîné le sulfophénol dans une réaction donnant naissance à une matière colorante. Nous n'avons rien obtenu. Nous nous sommes adressé aux diamines; nous les avons prises les unes à un seul noyau benzénique, les autres à deux noyaux.

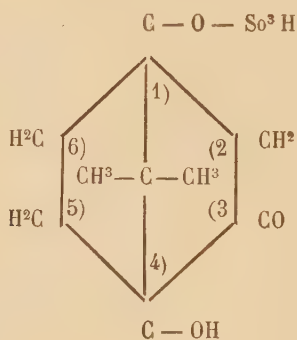
La benzidine diazoté a donné, avec le camphosulfophénol la matière colorante analysée plus haut. Cette matière colorante fait partie de la classe des oxyazoïques. En effet, chauffée avec l'anhydride acétique, pendant une heure, on a l'éthérification de l'oH phénolique et le nouveau corps obtenu est insoluble dans la lessive de soude. De plus, traitée par Azo³H, même diluée, on obtient du dinitrocrésol. Maintenant, de quelle

manière le diazoïque vient-il se copuler, s'accrocher au sulfo-phénoï?

Si nous admettons la théorie de Goldschmidt qui trouve, dans l'action des diazo sur les phénols, des corps intermédiaires formés, analogues aux diazoamidés, nous sommes forcé d'admettre que l'H de l'oH phénolique est entré en réaction et que, par suite de transposition analogue à celle des diazoamidés en amidoazoïques, le diazo de la benzidine se transpose en ortho et donne la matière colorante finale. Nous verrons tout à l'heure pourquoi en ortho,

Nous nous sommes demandé si le diazo de la benzidine, réagissant sur le camphosulfo, deux CH^2 différents étaient attaqués.

C'est ici qu'il faut introduire le schéma de la molécule du camphre. Si nous adoptons la formule de Bouveault, qui fait une chaîne interne donnant naissance au radical isopropyle, nous avons pour le camphosulfo la formule suivante, que nous expliquerons plus loin :



est libre. On ne peut avoir des colorants métaoxy-azoïques. La place 5 seule est possible.

Nous avons donc obtenu une matière colorante orthoxyazoïque dérivée d'un phénol de la série terpénique. Nous avons essayé de faire réagir une deuxième molécule de benzidine diazotée sur ce corps, nous n'avons rien obtenu, ce qui prouve que la position para par rapport à l'OH est occupée.

Le sulfophénol réagissant sur la benzidine diazotée, nous avons pris des diamines semblables : la dianisidine, l'azoxyaniline ; nous avons obtenu des matières colorantes dont la couleur était plus foncée, et c'était naturel, car l'introduction de groupes indifférents comme le méthoxy, l'éthoxy, détermine des modifications importantes dans la coloration des azoïques. Il y a cependant des exceptions à la règle qui établit une relation entre la grandeur du poids moléculaire et la coloration. Nous avons voulu voir si une diamine, dans un seul noyau benzénique donnerait une matière colorante. La paraphénylène diamine nous a donné un corps nettement défini.

Nous avons voulu préparer une matière colorante mixte, nous avons obtenu le corps dont la formule a été établie plus haut. Cette matière est une et non pas un mélange de deux corps qui auraient pu se former isolément, car, par les dissolvants, nous savons que le corps benzidine naphthol α est soluble, tandis que celui benzidine camphosulfo est insoluble. Pour le point d'attache des groupes $N=N$ avec le naphthol α nous avons les 2 positions : 1^o para, par

rapport à l'oH, et ortho, les 2 seules possibles.

Nous avons essayé des amines à noyaux benzéniques et à noyaux diphényliques; nous aurions pu certainement préparer d'autres corps dérivés de ces amines possédant soit un So^3H en plus dans la molécule, soit un CooH , soit un So^2 . Nous aurions eu des corps nouveaux, mais non des faits plus utiles pour l'interprétation théorique.

Nous avons voulu, cependant, essayer des dérivés du stilbène.

Le diamidostilbène disulfonique, dérivé du para-nitrotoluène sulfonique par condensation en présence de soude caustique et de poudre de zinc ne nous a donné aucune réaction. Ceci aurait lieu d'étonner; pourtant, en considérant que ce diamidostilbène disulfonique est très acide et que, pour le copuler à un phénol très acide, comme le sulfophénol, il faudrait une réaction dégageant plus de chaleur que celle qui est dégagée dans la copulation d'un diazo et d'un phénol, considérant cela, *a priori*, on pouvait dire que la copulation n'aurait pas lieu. Maintenant, pourquoi le sulfophénol se copule-t-il aux diamines et non aux amines?

Nous pouvons rapprocher de ce cas les autres suivants. Le chlorure de diazobenzine ne réagit pas sur la métanitriline, pourtant les places ortho et para sont libres.

Longtemps on a été sans pouvoir copuler les diazoïques aux diphénoles. Je ne crois pas que l'on soit arrivé à quelque chose avec les oxyanthroquinones.

Certaines amines renfermant des groupements électro-négatifs leur communiquant des propriétés acides, ne peuvent réagir sur les diazo. Il semblerait, et ceci pourrait être admis en général, que, plus le phénol sera acide, plus il aura de groupements électro-négatifs, plus la molécule sera complexe, plus la difficulté sera grande à le copuler aux diazoïques.

Il semblerait qu'il faille que la basicité des $N=N$ soit en quelque sorte équilibrée par une réciprocité de fonction, chez ce phénol, analogue à celle que Rosensthiel admet dans un seul corps pour expliquer la coloration des fuschines.

Le camphosulfophénol ne donnera naissance à une matière colorante diazoïque que quand ses fonctions électro-négatives seront équilibrées par des fonctions électro-positives dans l'amine diazotée. Nous n'avons pu vérifier en tous points ceci, vu le temps consacré à cette thèse.

III. — SUR LE CAMPHOSULFOPHÉNOL

Ce corps dérivé du camphre a été préparé pour la première fois, par M. le professeur Cazeneuve, en faisant agir So^4H^2 à 66^0 sur le camphre chloré pendant 36 heures à 60^0 . Le produit de la réaction était jeté dans dix fois son volume d'eau, on laissait reposer une nuit, on filtrait et obtenait un liquide couleur jaune paille que l'on saturait à l'ébullition par Co^3Ba .

Le filtratum, évaporé au bain-marie, donnait le campho-sulfophénol à l'état de sel de baryte.

Dans cette opération il y a production de So^2 , Hcl et de produits goudronneux secondaires.

Nous avons modifié ainsi la préparation. On prend :

Camphre monochloré	350 gr.
So^4H^2 à 66° Baumé	1750 gr.

On chauffe à 65° au bain d'huile, en présence de 50 grammes de sulfate d'argent. On fait passer pendant toute l'opération un courant d'air sec dans le ballon pour éliminer les gaz de la réaction.

On s'assure, par un thermomètre placé dans le ballon, que la température varie entre 60° et 65°. On arrête la chauffe quand une tâte du liquide est complètement soluble dans l'eau : 30 heures suffisent. On verse alors sur de la glace, pour éviter toute élévation de température. On étend à dix fois son volume d'eau, on laisse reposer une nuit, on filtre, on sature par Co^3Ba et on évapore au bain-marie, on obtient aussi le camphosulfo barytique.

Dans cette opération on n'obtient plus de produits à l'aspect goudronneux. Quant aux goudrons obtenus par une opération mal menée, j'ai pu m'assurer que c'étaient des phénols très peu solubles par l'eau, donnant nettement, avec Fe^2Cl^6 , une coloration violette.

Nous allons rappeler les propriétés de ce corps

Propriétés physiques et chimiques.

Corps incristallisable, très soluble dans l'eau, dans l'alcool à 60°. L'alcool à 95° le précipite de ses solutions aqueuses. Légèrement soluble dans l'éther.

Insoluble dans CHCl_3 , dans benzine. Donne, avec les alcalins et les alcalino-terreux, des sels non cristallisables, pour la plupart ; cependant le sel de sodium, obtenu par décomposition du sel barytique par Co^3Na^2 en solution concentrée, est parfaitement bien cristallisé.

Il décompose à froid les carbonates, ne possède pas le pouvoir rotatoire. Hygroscopique. Donne, avec le papier, une combinaison : on pourrait dire qu'il tanne le papier.

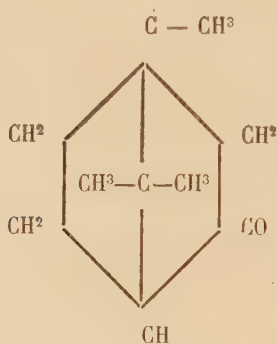
Sous l'influence des alcalis dilués à l'ébullition, le groupe So^3H est éliminé et le corps se transforme en paradiphénol correspondant obtenu de la manière suivante. Le dérivé sodique est porté à l'ébullition, pendant un quart d'heure, avec une lessive de soude moyennement concentrée. On neutralise par HCl jusqu'à réaction légèrement acide. Le liquide est épuisé par l'éther, par évaporation on a un corps que je n'ai pas eu le temps d'analyser soluble dans l'eau, donnant, avec Fe^2Cl^6 , la coloration vert-bleu des diphénols en para. Par Azo^3H le camphosulfo-phénol donne le dinitro crésol caractérisé par M. Cazeneuve. Par l'anhydride acétique il donne le dérivé acétylé correspondant.

La phénylhydrazine n'a pas donné d'hydrazone bien nette, il serait possible que la réaction n'ait pas eu lieu, parce qu'il aurait été nécessaire, avant, d'acétyler l' oH phénolique. Les oxycetones acétylées chauffées avec la phénylhydrazine en solution acétique, donnent facilement des hydrazones.

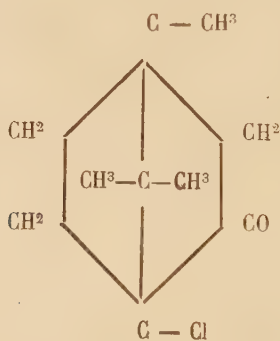
Les propriétés de ce phénol étant bien établies,

par quel mécanisme chimique, étant parti du camphre chloré, est-on arrivé d'abord à un phénol ensuite à un corps en C^9 ?

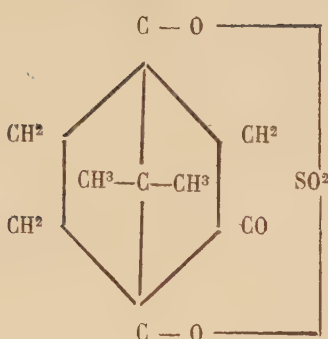
Soit la formule du camphre :



Nous avons pris, pour le camphre monochloré, la formule :

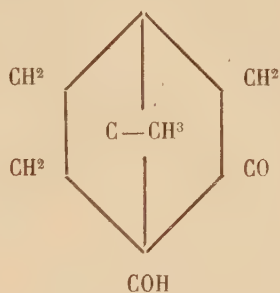
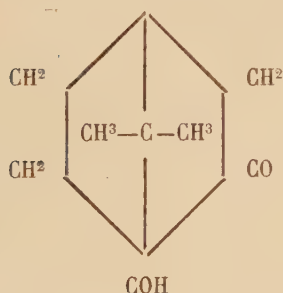


L'acide sulfurique à 66° Baumé donne, avec le camphre chloré, l'éther sulfurique neutre de ce corps, avec production de CH_3Cl , de SO_2 et de HCl ; ce corps aura pour formule :

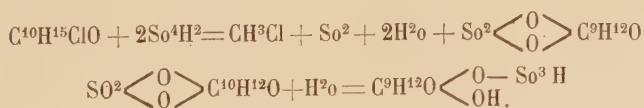


Ether sulfurique neutre.

Cet éther sulfurique neutre, qui n'a pas été isolé, à la température de l'ébullition fait une double décomposition avec Co^3Ba et donne le sel barytique de l'éther sulfurique acide de schéma suivant :



Les formules suivantes rendent le mécanisme complet des transformations.



La théorie que nous venons d'indiquer pour les camphosulfophénols explique comment ces corps

peuvent provenir de l'action de So^4H^2 sur le camphre chloré.

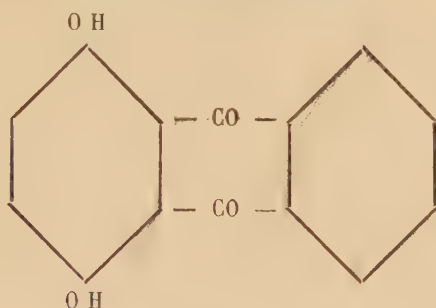
Nous pouvons rapprocher de la formation de ces corps les matières colorantes d'Istrati obtenues par l'action prolongée de So^4H^2 sur les benzines chlorées, matières colorantes qui sont phénoliques et chlorées et obtenues, fort probablement, par le même mécanisme que plus haut. Istrati, lui, admettait que So^4H^2 était un agent de migration des halogènes.

Maintenant ce qui prouve cette constitution ce sont les faits suivants :

Lecamphosulfo sodique, traité par les alcalis dilués, donne un départ de So^3H et formation d'un oH correspondant. Ensuite, si nous procédons par analogies, nous voyons que le camphosulfophénol, traité par Azo^3H , même dilué, donne un départ de So^3H et substitution d'un groupe Azo^2 au groupement $\text{O}-\text{So}^3\text{H}$. Eh! bien, si nous prenons les acides sulfoconjugués des hydrocarbures aromatiques, série benzénique, la liaison du groupe sulfo au noyau est très stable, à partir du benzène, puisque, par nitration, on a réussi à préparer de nombreux acides sulfonitrés; puis, plus l'hydrocarbure aromatique contient de chaînes latérales, plus l'élimination du groupe sulfo paraît s'effectuer facilement. Noëlting, en faisant agir sur le sulfoconjugué du butyltoluène de l'acide azotique 1/5, obtenait le déplacement du groupe So^3H .

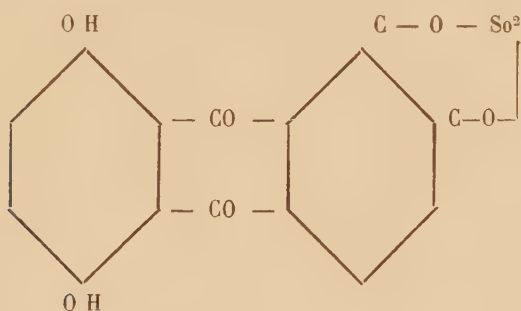
Si, maintenant, nous pénétrons dans des molécules plus complexes, nous voyons que, pour obtenir la matière colorante appelée Bordeaux d'alizarine B, on attaque l'alizarine sèche par So^4H^2 fumant; on

obtient ainsi les corps suivants qui ont été analysés et isolés : soit l'alizarine de formule :

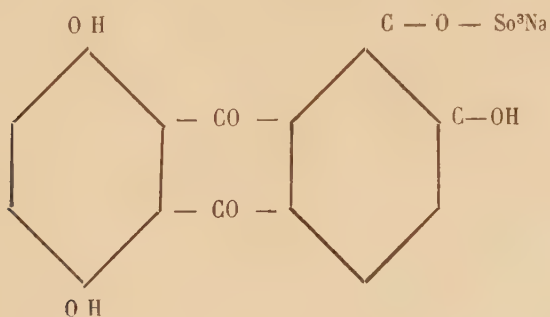


On obtient par So^4H^2 :

1^o Ether sulfurique neutre de formule ci-dessous :



Puis, par l'action des alcalis dilués, le corps



• Ether sulfurique acide de la tétraoxyanthraquinone donnant naissance, par départ de So^3Na , à un oH phénolique

Donc, si l'on part du benzène pour en arriver à des molécules plus complexes, on peut s'assurer que toute règle générale qui avait pu être formulée sur la sulfonation n'était pas valable, et qu'il était imprudent de se lancer dans cette voie, car la complexité des circonstances dans lesquelles les dérivés sulfoniques prennent naissance rend difficile à résumer dans une loi les faits acquis. Maintenant l'on pourrait se demander si So^4H^2 n'a pas déterminé de transpositions moléculaires, briser une chaîne interne, nous ne le croyons pas. Dans un milieu systématisé tel qu'est actuellement la chimie organique il appartient surtout de procéder par analogies.

Si l'on fait agir So^4H^2 à 100°, sur le butyltoluène, sur les xylènes, le mésitylène, sur l'isopropylbenzine, on n'a pas de transpositions, mais des sulfoconjugués, sulfonation de plus en plus facile à mesure que l'on avance dans la série, mais ne faisant jamais subir de modification à la molécule primitive. Or, par toutes ses fonctions, phénol, cétone, éther sulfurique acide le camphosulfophénol se comporte comme ses semblables les plus élevés de la série benzénique. Nous avons pu nous en assurer.

Nous pouvons donc dire, pour résumer, que le camphosulfophénol est un corps à la fois éther sulfurique acide et oxycétone dérivé du camphre sans changement dans sa constitution moléculaire. Nous

pouvons dire que l'étude de ce corps permettrait probablement d'arriver à une formule du camphre, formule qui devrait exprimer surtout le plus grand nombre de métamorphoses, sans cependant pouvoir les exprimer toutes.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des faits que nous venons d'énumérer, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1^o Le camphosulfophénol est un éther acide à une fonction cétonique et une fonction phénolique.

2^o Ce phénol de la série camphénique donne des matières colorantes oxyazoïques avec les diamines diazotées; avec les monamines on n'obtient aucune réaction.

VU :

Le Président de la Thèse,

L. HUGOUNENQ.

VU :

Le Doyen,

LORTET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 10 décembre 1902.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

GABRIEL COMPAYRÉ.

